

17.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月    2 日  
Date of Application:

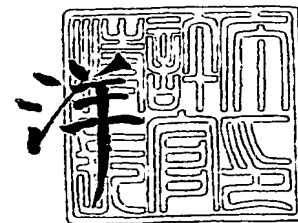
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 0 3 5 7 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 4 0 3 5 7 2 ]

出    願    人            株 式 会 社 カ ネ カ  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    1 月 2 7 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 B030399  
【提出日】 平成15年12月 2日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 1/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 2 - 2 3  
    【氏名】 廣瀬 文信  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市三島 2 - 1 3 - 1 3 - 3 0 5  
    【氏名】 宮川 登志夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内  
    【氏名】 千田 健一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内  
    【氏名】 野田 泰司  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000941  
    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社  
    【代表者】 武田 正利  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005027  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

ケナフ繊維と、微生物から生産される式 (1) :  $[-CHR-CH_2-CO-O-]$  (ここに、R は  $C_nH_{2n+1}$  で表されるアルキル基で、 $n=1\sim 15$  の整数である。) で示される繰り返し単位からなる脂肪族ポリエステル共重合体 (以下、ポリ (3-ヒドロキシアルカノエート) : 略称 P3HA) からなる組成物。

**【請求項 2】**

P3HA が、 $n=1$  及び 3 からなるポリ (3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート) である、請求項 1 記載の組成物。

**【請求項 3】**

ポリ (3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート) の共重合成分の組成比が、ポリ (3-ヒドロキシブチレート) / ポリ (3-ヒドロキシヘキサノエート) =  $99/1\sim 80/20$  (mol/mol) であることを特徴とする請求項 2 記載の組成物。

**【請求項 4】**

組成物全体中、ケナフ繊維  $1\sim 70\text{ wt } \%$ 、P3HA  $99\sim 30\text{ wt } \%$  よりなる請求項 1 から 3 の何れか 1 項に記載の組成物。

**【請求項 5】**

ケナフ繊維の最長径が  $20\text{ mm}$  以下であるケナフ繊維であることを特徴とする請求項 1 から 4 の何れか 1 項に記載の組成物。

**【請求項 6】**

示差走査熱量測定法による DSC 曲線において、P3HA 単体の融点よりも  $30^\circ\text{C}$  以上高い温度から  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で降温した場合に、結晶化に由来する発熱ピークが存在し、同じ条件で作製した試料から測定した P3HA 単体の熱変形温度 ( $T_h$ ) とケナフ繊維と P3HA からなる組成物の熱変形温度 ( $T_{h*}$ ) が、 $T_{h*} > T_h$  の関係にあることを特徴とする請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載の組成物。

**【請求項 7】**

同じ配合、且つ、同じ成形条件で作製した試験片を用いて、曲げ弾性率、曲げ強度、IZOD 値を測定した時に、該測定値がケナフ繊維と P3HA からなる組成物の重量平均分子量 ( $M_w$ ) の  $\pm 10\%$  以内の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する P3HA 単体の値以上となることを特徴とする請求項 1 から 6 の何れか 1 項に記載の組成物。

**【請求項 8】**

請求項 1 から 7 記載の組成物からなる射出成形体。

**【請求項 9】**

請求項 1 から 7 記載の組成物からなるフィルム及びシート状物の成形体、及びそれを用いたプレス成形体。

**【請求項 10】**

成形体表面積に対し、ケナフ繊維が占める割合が  $50\%$  以下であることを特徴とする請求項 1 から 7 記載の組成物からなる成形体。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）組成物およびその成形体

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、加工性、強度、耐衝撃性、耐熱性、耐水性に優れた植物由来の組成物及び成形体に関する。また、廃棄時に好気性、嫌気性環境下で微生物などの作用により分解し、地球上の炭素循環系に還る組成物、成形体に関する。さらには地球上の二酸化炭素を積極的に固定化して得られる植物由来の組成物、成形体であり地球温暖化防止に期待がもたれる成形体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、プラスチックは加工や使用しやすさや、再利用の困難さ、衛生上問題などから使い捨てられてきた。しかし、プラスチックが多量に使用、廃棄されるにつれ、その埋め立て処理や焼却処理に伴う問題がクローズアップされており、ゴミ埋め立て地の不足、非分解性のプラスチックが環境に残存することによる生態系への影響、燃焼時の有害ガス発生、大量の燃焼熱量による地球温暖化等、地球環境への大きな負荷を与える原因となっている。近年、プラスチック廃棄物の問題を解決できるものとして、生分解性プラスチックの開発が盛んになっている。一般的に生分解性プラスチックは、1)ポリヒドロキシアルカノエート（本発明においては特にポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）、即ちP3HAを示す）といった微生物生産系脂肪族ポリエステル、2)ポリ乳酸やポリカプロラクトン等の化学合成系脂肪族ポリエステル、3)澱粉や酢酸セルロース等の天然高分子といった、3種類に大別される。化学合成系脂肪族ポリエステルの多くは嫌気性分解しないため廃棄時の分解条件に制約があり、ポリ乳酸、ポリカプロラクトンは耐熱性に問題がある。また、澱粉は非熱可塑性で脆く耐水性に劣るといった問題がある。

## 【0003】

一方、P3HAは好気性、嫌気性何れの環境下での分解性にも優れ、燃焼時には有毒ガスを発生せず、植物原料を使用した微生物に由来するプラスチックで高分子量化が可能であり、地球上の二酸化炭素を増大させない、カーボンニュートラルである、といった優れた特徴を有している。該P3HAは脂肪族ポリエステルに分類されるが、先に述べた化学合成系の脂肪族ポリエステル、天然高分子物とはポリマーの性質が大きく異なり、嫌気性下で分解する性質や、耐湿性に優れる点、高分子量化が可能で有る点は特筆すべき性能である。また、P3HAが共重合体の場合、構成するモノマーの組成比を制御することで、融点、耐熱性や柔軟性といった物性を変化させることが可能である。P3HAの中でもその融点、結晶化度が高いことからポリヒドロキシブチレート（以下、略してPHB）が最も耐熱性に優れる。

## 【0004】

この様にポリヒドロキシアルカノエートは、植物原料からなり、廃棄物の問題が解決され、環境適合性に優れるため、包装材料、食器材料、建築・土木・農業・園芸材料、自動車内装材、吸着・担体・濾過材等に応用可能な成形体が望まれている。

## 【0005】

一方、P3HAは加工性に関して二つの大きな問題を有する。一つは遅い結晶化速度に由来する加工性の悪さ、もう一つは高温に加熱した場合の熱分解による分子量低下である。P3HAのなかでもPHBは、融点が約175℃と高温であり、加工温度が高くなる事から加熱加工時に非常に熱分解し易く、成形体の分子量が低下してしまうため、耐熱性は一見高いようであるが、脆い成形体となりやすい。一方、ポリ（3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート）（略称PHBH）に関して、共重合成分のうちヘキサノエート比率が増大することで融点は低下し、加熱加工時の温度を下げることで、熱分解を抑制しながら加工が出来るため、分子量を維持した加工ができる。しかし、ヘキサノエート比率を増大すると融点が低下してしまうため、相対的に耐熱性が低くなる傾向にある。一方、P3HAは遅い結晶化速度を改善するために結晶核剤の添加検討が多

く行われており、窒化硼素や塩化アンモニウム、タルクなどの無機物がよく知られているが、本検討のような植物性繊維の添加剤を結晶核剤として検討したものはない。また、共重合体の組成比を変化させずに P3HA の耐熱性を向上させるための植物性繊維添加剤の詳細な検討はなされていない。

#### 【0006】

ところで、プラスチックに植物性繊維、例えば古紙パルプを混合化する方法は古くから公知で、第一次オイルショックのときから色々な形態の植物性繊維が、主に増量の目的で混合され、近年は化学合成系脂肪族ポリエステルを安価にするための増量剤、加工性改良剤、耐熱性改良添加剤として検討されている（特許文献1～8）。例えば、化学合成系脂肪族ポリエステルであるポリエチレンサクシネート樹脂に、麻繊維などを多量に加え水中で混合し得られたシートを脱水、圧縮、乾燥させ、更に高温で加熱プレスするといった多くの工程からなるものは耐熱性が向上するといった記載がある（特許文献6）。また、化学合成系である脂肪族ポリエステルに植物性繊維を混合することで、水分に接触させたときに繊維が膨潤し、成形体にクラックが入り生分解しやすくなるといった記載があるが、実際の使用において吸水による成形体の破損が懸念され、好ましくない（特許文献4）。最近学会発表された情報（非特許文献1）に依れば化学合成系ポリエステルであるポリブチレンサクシネートに竹繊維、炭化竹繊維、表面処理竹繊維を混合した場合、引張り、曲げ弾性率、曲げ強度は向上するが引張り強度や耐衝撃性は低下する問題があることや、化学合成系脂肪族ポリエステルであるポリ乳酸に対してケナフ繊維を添加した場合、耐熱性向上や結晶化促進効果、曲げ弾性率が向上するが、曲げ強度や耐衝撃性が低下するといった問題が開示されている。このように、多くの化学合成系脂肪族ポリエステルへの植物性繊維の添加は強度や耐熱性は向上するものの、耐衝撃性は低下する傾向にあり、これはポリエステルと植物性繊維の界面密着性が十分でないことに起因していると考えられている。また、一般のプラスチックの強化剤として使用されているガラス繊維は、廃棄物焼却時に残存するため、植物性繊維を代替物として使用する試みもあるが、プラスチックとの界面密着性が悪いため、表面処理を実施して使用されている。植物性繊維の表面処理にはシラン系カップリング剤やグリオキサールなどが使用されており、可能であれば表面処理を施さずに使用することが望まれている。また一方、プラスチックに混合される植物性繊維の中でも、アオイ科ハイビスカス属の一年草であるケナフ（別名ホワイトハイビスカス）は近年その早い成長率と、植物原料由来の P3HA と同様、二酸化炭素の吸収、固定化効果に着目され、地球温暖化防止効果が期待される。特に二酸化炭素削減目標値を課した京都議定書に対し、2003年8月にロシアで批准に向けた議会審議が承認されたため議定書の発効が確実味をおびてきており、二酸化炭素固定化物質は非常に注目度が高く積極的使用が望まれている。

【特許文献1】特開2001-335710号公報

【特許文献2】特開2002-356562号公報

【特許文献3】特開2002-69303号公報

【特許文献4】特開平10-273582号公報

【特許文献5】特開平11-315197号公報

【特許文献6】特開平9-169897号公報

【特許文献7】特開平6-345944号公報

【特許文献8】特開平5-39412号公報

【非特許文献1】第14回プラスチック成形加工学会年次大会予稿集

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明は、上述の化学合成系脂肪族ポリエステルや澱粉などの天然物高分子で達成が困難な、加工性、強度、耐衝撃性、耐熱性、耐水性に優れ、廃棄時に好気性、嫌気性環境下で微生物などの作用により分解し、地球上の二酸化炭素を積極的に固定化して得られる植物由来の組成物、成形体を得ることを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、微生物から生産される特定の P3HA とケナフ繊維を混合した場合に、結晶化速度が向上し、耐熱性、弾性率、強度、耐衝撃性、が向上し、特定の比率の場合は耐水性も向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0009】

即ち本発明の第一は、ケナフ繊維と、微生物から生産される式 (1) :  $[-CHR-CO-O-]$  (ここに、R は  $C_nH_{2n+1}$  で表されるアルキル基で、 $n = 1 \sim 15$  の整数である。) で示される繰り返し単位からなる脂肪族ポリエステル共重合体 (以下、ポリ (3-ヒドロキシアルカノエート) : 略称 P3HA) からなる組成物に関する。好ましい実施態様としては、P3HA が、 $n = 1$  及び 3 からなるポリ (3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート) である、上記記載の組成物に関する。より好ましくは、ポリ (3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート) の共重合成分の組成比が、ポリ (3-ヒドロキシブチレート) / ポリ (3-ヒドロキシヘキサノエート) = 99 / 1 ~ 80 / 20 (mol / mol) であることを特徴とする上記記載の組成物、さらに好ましくは、組成物全体中、ケナフ繊維 1 ~ 70 wt %、P3HA 99 ~ 30 wt % よりなる上記記載の組成物、特に好ましくはケナフ繊維の最長径が 20 mm 以下であるケナフ繊維であることを特徴とする上記記載の組成物、最も好ましくは示差走査熱量測定法による DSC 曲線において P3HA 単体の融点よりも 30℃ 以上高い温度から 10℃ / min で降温した場合に、結晶化に由来する発熱ピークが存在し、単独の P3HA の熱変形温度 ( $T_h$ ) とケナフ繊維と P3HA からなる組成物の熱変形温度 ( $T_{h*}$ ) が、 $T_{h*} > T_h$  の関係にあることを特徴とする上記記載の組成物に関する。

## 【0010】

本発明の第 2 は、曲げ弾性率、曲げ強度、IZOD 値が、ケナフ繊維と P3HA からなる組成物の重量平均分子量 ( $M_w$ ) の  $\pm 10\%$  以内の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する P3HA 単体の値以上となることを特徴とする上記記載の組成物からなる成形体に関する。

## 【0011】

本発明の第 3 は、上記記載の組成物からなる射出成形体に関する。好ましい実施態様としては、射出成形体の曲げ弾性率、曲げ強度、IZOD 値が、ケナフ繊維と P3HA からなる組成物の重量平均分子量 ( $M_w$ ) の  $\pm 10\%$  以内の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する P3HA 単体の値以上となることを特徴とする上記記載の射出成形体に関する。

## 【0012】

本発明の第 4 は、上記記載の組成物からなるフィルム及びシート状物の成形体、及びそれを用いたプレス成形体に関する。

## 【0013】

本発明の第 5 は、成形体表面積に対し、ケナフ繊維が占める割合が 50% 以下であることを特徴とする上記記載の組成物からなる成形体に関する。

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明は、上述の化学合成系脂肪族ポリエステルや澱粉などの天然物高分子で達成が困難な、加工性、強度、耐衝撃性、耐熱性、耐水性に優れた、植物由来の組成物及び成形体を得ることが出来る。また、廃棄時に好気性、嫌気性何れの環境下でも微生物などの作用により分解し、地球上の炭素循環系に還る組成物、成形体を得られる。さらには地球上の二酸化炭素を積極的に固定化して得られる植物由来の組成物、成形体であり地球温暖化防止が期待できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

本発明のポリ (3-ヒドロキシアルカノエート) は、式 (1) で示される 3-ヒドロキシアルカノエートよりなる繰り返し構造を有し、かつ微生物から生産される脂肪族ポリエ

ステルである、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）、P3HAからなる組成物である。

$[-CHR-CH_2-CO-O-]$  .....式(1)

ここで、Rは $C_nH_{2n+1}$ で表されるアルキル基で、 $n=1\sim15$ の整数である。

#### 【0016】

本発明におけるP3HAとしては、上記3-ヒドロキシアルカノエートのホモポリマー、または2種以上の組み合わせからなる共重合体、つまりジ-コポリマー、トリ-コポリマー、テトラ-コポリマーなど、またはこれらホモポリマー、コポリマー等から選ばれる2種以上のブレンド物が挙げられ、中でも $n=1$ の3-ヒドロキシブチレート、 $n=2$ の3-ヒドロキシバリレート、 $n=3$ の3-ヒドロキシヘキサノエート、 $n=5$ の3-ヒドロキシオクタノエート、 $n=15$ の3-ヒドロキシオクタデカノエートなどのホモポリマー、またはこれら3-ヒドロキシアルカノエート単位2種以上の組合わせからなる共重合体、つまりジ-コポリマー、トリ-コポリマー、またはこれらのブレンド物が、好ましく使用できる。また、 $n=1$ の3-ヒドロキシブチレート（3HBともいう）と $n=3$ の3-ヒドロキシヘキサノエート（3HHともいう）の共重合体であるポリ（3-ヒドロキシブチレート- $\text{co}$ -3-ヒドロキシヘキサノエート）（3PHBHともいう）がより好ましく、その組成比が3-ヒドロキシブチレート/3-ヒドロキシヘキサノエート=99/1～80/20（mol/mol）であれば更に好ましい。

#### 【0017】

また、本発明に使用されるケナフ繊維は、前述したようにアオイ科ハイビスカス属の一年草であり、別名をホワイトハイビスカスともいうケナフの繊維である。ケナフを大別すると、*Hibiscus Sabdariffa*、*Hibiscus Cannabinus*の二種になり、タイケナフ、キューバケナフなどと呼ばれることもある。日本では青皮1～5号、神大1号、Cuban、Tainung1～2、Everglades41、Whiten、Non Soon 1～2、Keaw Yai、Khon Kaen50～60、Roslle、オクラ、トロロアオイ、粵豊1号等という名称で知られている。本発明で使用されるケナフは、その種類や産地の限定は特に無いが、入手しやすさの観点から*Hibiscus Cannabinus*が好ましい。ケナフは成長が極めて早く、約半年で茎の太さが2～10cm、高さが3～5mに達し、短期間で多くの収穫が可能で、単位面積当たりの繊維収穫量が多い。ケナフは酸性土壌や塩分の強い土壌でも育つため、アフリカ、東南アジア、中国、インド、ロシア、カリブ海沿岸、米国南部などで広く栽培されている。

#### 【0018】

近年日本でも、二酸化炭素の吸収効果に着目して栽培が盛んになっている。このケナフの茎は、茎の皮繊維の靱皮部と茎の中心にあるコア部から構成されており、それぞれ異なる性質を有する。靱皮部はケナフの茎の3割を占め、靱皮から得られる繊維は長くて強度に優れている。ケナフ靱皮繊維の引張り強度は凡そ480MPa、引張り弾性率は約18GPaである。コア部はケナフの茎の7割を占め、粉碎するなどして短繊維、粉体とすることができる。本発明に好ましく使用されるのは、成形性、物性改良の観点からケナフの靱皮から得られる繊維である。但しコア部から得られる短繊維や粉体も増量剤として使用可能である。

#### 【0019】

ケナフ繊維は基本的に吸湿し易いためP3HAと混合される前に乾燥する事が好ましく、乾燥は、組成物加熱成形時に水分の気化による気泡などを生じないレベルまで適宜実施すればよい。また、適度に乾燥している方が樹脂と混練する場合に開繊されやすい。ケナフ繊維のセルロース中のフリーの水酸基が縮重、減少するためP3HAとの親和性、接着性が悪化する場合がある。

#### 【0020】

また混練前のケナフの繊維長は特に限定されず、混練装置の能力により適宜調整されるが、通常は10cm以下が好ましい。繊維長が10cmを超えると、嵩高さから混練装置

に投入しがたい場合や、繊維束がほぐれにくくなる場合がある。得られる組成物中のケナフ繊維は、混練装置の剪断により 10 cm 以下の適度な大きさに切断、分散される。

#### 【0021】

本発明のケナフ繊維と P3HA からなる組成物は、組成物全体中、ケナフ繊維含有量は 1 wt % 以上が好ましく、1 wt % ~ 70 wt % であることがより好ましい。1 wt % 未満の添加量の場合、ケナフ繊維を添加することによって得られる各種効果の発現が殆どない場合がある。ロール成形機など開放系で混練する場合はケナフ繊維を多量に混合する事も可能であるが、押出成形機によって混練を実施する場合は、70 wt % を越えると、混練物の粘度が高くなり過ぎ、熱可塑性樹脂として機能することが困難となり、押出組成物を安定して得られにくい場合がある。但し、低分子量で低粘度の P3HA を使用するか、或いは可塑剤及び／又は滑剤及び／又は他の低粘度樹脂等を混合する方法により押出成形機の負荷を下げ組成物を得ることも可能である。

#### 【0022】

本発明のケナフ繊維と P3HA から得られる組成物中のケナフ繊維の最長径は 20 mm 以下であることが好ましい。最長径とは組成物もしくは組成物から得られた成形体中のケナフ繊維（束）の一つを観察した場合の最長部分の長さのことであり、少なくとも合計 100 mm<sup>2</sup> 以上を観察した際の最長径をケナフ繊維の最長径とした。最長径が 20 mm を越える場合はフィルム加工時等に剥離し毛羽立つ場合があり、表面への露出面積が高くなる場合があり、結晶化促進剤としての効果が明確でない場合がある。ここで最長径が 20 mm 以上の判定は、観察範囲内で 10 繊維（束）に 1 繊維（束）の確率で 20 mm 以上のケナフ繊維（束）が存在するような場合を言う。

#### 【0023】

本発明のケナフ繊維と P3HA から得られる組成物は、示差走査熱量測定法による結晶固化性（核剤）評価、DSC 曲線において、P3HA 単体の融点より 30 °C 以上高い温度から 10 °C / min で降温した場合に、結晶化に由来する発熱ピークが存在し、P3HA の結晶化において、ケナフ繊維が核剤として寄与することが好ましい。特に P3HA の共重合体において、融点を低下させる共重合成分が増大した場合に高温で加熱加工すると結晶化が遅くなり加工性が悪化する場合がある。具体的に PHBH で例示すると、3-ヒドロキシヘキサノエート単位の含有量が PHBH 全体中 8 mol % になると融点は 140 °C ± 15 °C になる（PHB ホモポリマーの融点は 175 °C 程度）が、上記示差走査熱量測定法による結晶固化性（結晶核剤）評価で、溶融させるため温度を 200 °C まで加熱した後、10 °C / min で冷却する場合には再結晶化に由来する発熱ピークが存在しない。しかしケナフ繊維を添加すると、冷却時に結晶化に由来する発熱ピークが存在し、ケナフ繊維には結晶化を促進する核剤効果がある。また、3-ヒドロキシヘキサノエート単位の含有量が PHBH 全体中 3 mol % の場合、融点は 150 °C ± 15 °C で、上記の結晶固化性評価において 200 °C で溶融後、冷却時に発熱ピークが存在（再結晶化）する場合もあり、ケナフ繊維を添加しない場合でも結晶化しやすい共重合比率のものもある。しかし、3-ヒドロキシヘキサノエート単位の含有量が PHBH 全体中 3 mol % の場合も、ケナフ繊維添加により結晶化が促進され、冷却時の再結晶化に由来する発熱ピークがより融解温度に近い温度となる。ただし、上記の結晶固化性評価において再結晶化に由来する発熱ピークが存在しない場合、ケナフ繊維添加による結晶化促進効果が明確でない場合がある。

#### 【0024】

本発明のケナフ繊維と P3HA から得られる組成物は、同じ条件で作製した試料から測定した P3HA 単体の熱変形温度 ( $T_h$ ) と前記ケナフ繊維と P3HA からなる組成物の熱変形温度 ( $T_{h*}$ ) が、 $T_{h*} > T_h$  の関係にあることが好ましい。 $T_{h*} \leq T_h$  の場合、ケナフ繊維と P3HA から得られる組成物中のケナフ繊維の分散状態が不適切な場合、例えば組成物中に気泡が多数混入していたり、繊維が凝集塊を形成し、均一に分散していない場合、従来の技術と同じく増量剤としての効果のみ示しているか、若干の核剤効果があるのみで、耐熱性は改善されない場合がある。

#### 【0025】



本発明のケナフ繊維と P3HA から得られる組成物は、同じ配合、且つ、同じ成形条件で作製した試験片を用いて、曲げ弾性率、曲げ強度、IZOD 値を測定した時に、曲げ弾性率、曲げ強度、IZOD 値の各物性値が、ケナフ繊維と P3HA から得られる組成物の重量平均分子量 ( $M_w$ ) の  $\pm 10\%$  以内の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する P3HA 単体の各物性の平均値以上となることが好ましい。P3HA 単体の各物性の平均値未満である場合、ケナフ繊維と P3HA から得られる組成物中のケナフ繊維の分散状態が不適切であり、従来の技術と同様強度や物性バランスに劣る物となる場合がある。ここで同じ成形条件とは、最終的な曲げ弾性率、曲げ強度、IZOD 値測定用試験片を作製する成形条件のことであり、組成物をペレット化する条件は除く。

#### 【0026】

本発明のケナフ繊維と P3HA から得られる組成物は、公知の方法で作製することが出来る。例えば、加熱溶融して混合する方法としては、単軸押出機、2 軸押出機、ニーダー、ギアポンプ、混練ロール、攪拌機を持つタンクなどの機械的攪拌による混合や、流れの案内装置により分流と合流を繰り返す静止混合器の応用が挙げられる。加熱溶融の場合、熱分解による分子量低下に注意して混合する必要がある。また、可溶溶媒中に P3HA を溶解して、ケナフ繊維を混合してもよく、その場合、室温に放置するなどして、溶媒を除去し、本発明の樹脂組成物を得る方法もある。この場合の可溶溶媒とは、クロロホルムや酢酸エチルなどが挙げられる。この方法の場合、ケナフ繊維を予め良く開繊するなどした方が、溶媒揮発後における組成物中のケナフ繊維の分散状態が良好となる。また微生物菌体内から P3HA を抽出し微生物の殻等を取り除き精製する段階において得られるスラリーにケナフ繊維を添加してもよく、例えば、P3HA の精製段階の内、メタノール洗浄を行う工程中にケナフ繊維を添加する例などが挙げられる。

#### 【0027】

本発明のケナフ繊維と P3HA から得られる組成物は、上記したような押出機成形機を用いてペレット状やブロック状、フィルム状、シート状に加工しても良いし、射出成形する事も可能である。P3HA 中でのケナフ繊維の分散性や、P3HA との接着性が良好となるように一旦ペレット化した後、再度押出成形機でフィルム状、シート状に加工したり射出成形してもよい。また前述したようにロール成形機を使用すればケナフ繊維の混合比率が高い場合でも加熱混練し、フィルム化やシート化が可能である。

#### 【0028】

本発明の組成物から得られたフィルムやシートは、単独の PHA よりも溶融時のドローダウン性や離型性に優れるため、加熱による金型真空成形を実施しやすい。

#### 【0029】

本発明のケナフ繊維と P3HA から得られる組成物、成形体はその外部に接触できる表面の表面積に対し、ケナフ繊維が占める割合が  $50\%$  以下であることが好ましい。成形体の形状やケナフ繊維の最長径、分散性にも依るが、表面積が  $50\%$  より大きいと、長期的に使用する物品や水分の多い環境下で使用する物品を作成した場合に、表面に露出したケナフ繊維が水分を吸収、膨潤し成形品にクラックが発生する場合がある。

#### 【0030】

本発明のケナフ繊維と P3HA から得られる組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で公知の添加剤を添加することが出来る。公知の添加剤としては、ポリエチレンやポリプロピレンなどポリオレフィン樹脂やポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどの芳香族ポリエステル樹脂等汎用プラスチックやポリ乳酸系樹脂、その他、脂肪族ポリエステル系樹脂等他の生分解性樹脂において、増粘剤や結晶核剤として効果を示すものを本発明と併用しても良い。例えば、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化ケイ素及びケイ酸塩、亜鉛華、ハイサイトクレー、カオリン、塩基性炭酸マグネシウム、マイカ、タルク、石英粉、ケイ藻土、ドロマイト粉、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルミナ、ケイ酸カルシウム、窒化ホウ素、架橋高分子ポリスチレン、ロジン系金属塩や、ガラス繊維、ウイスキー、炭素繊維等の無機繊維や、人毛、羊毛、竹繊維、パルプ繊維の有機繊維が挙げられる。ケナフと類似の他の植

物代替種、アオイ科フヨウ属 1 年草植物、シナノキ科一年草植物の繊維も使用することが出来る。また、必要に応じて、顔料、染料などの着色剤、無機系または有機系粒子、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定剤、滑剤、離型剤、撥水剤、抗菌剤その他の副次的添加剤を配合することができる。上記添加剤は、1 種あるいは 2 種以上用いても構わない。

#### 【0031】

本発明のケナフ繊維と P3HA から得られる組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で可塑剤を併用することも可能である。可塑剤を使用することで、加熱加工時、特に押出加工時の熔融粘度を低下させ、剪断発熱等による分子量の低下を抑制することが可能であり、場合によっては結晶化速度の向上も期待でき、更にフィルムやシートを成形品として得る場合には伸び性などを付与できる。可塑剤としては、エーテル系可塑剤、エステル系可塑剤、フタル酸系可塑剤、リン系可塑剤などが好ましく、ポリエステルとの相溶性に優れる点からエーテル系可塑剤、エステル系可塑剤がより好ましい。エーテル系可塑剤としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコール等を挙げることができる。また、エステル系可塑剤としては脂肪族ジカルボン酸と脂肪族アルコールとのエステル類等を挙げることができ、脂肪族ジカルボン酸として、例えばシュウ酸、コハク酸、セバシン酸、アジピン酸等を挙げることができ、脂肪族アルコールとして、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、n-ドデカノール、ステアリルアルコール等の一価アルコール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール等の二価アルコール、また、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリストール等の多価アルコールを挙げることができる。また、上記ポリエーテルとポリエステルとの 2 種以上の組み合わせからなる共重合体、ジ-コポリマー、トリ-コポリマー、テトラ-コポリマーなど、またはこれらのホモポリマー、コポリマー等から選ばれる 2 種以上のブレンド物が挙げられる。更にエステル化されたヒドロキシカルボン酸等も考えられる。上記可塑剤は、少なくとも 1 種用いても構わないし、これらに限定される物でもない。

#### 【0032】

本発明のケナフ繊維と P3HA から得られる組成物は紙、フィルム、シート、チューブ、板、棒、容器、袋、部品等の成形品となり、この組成物以外の単体物からなる各種繊維、糸、ロープ、織物、編物、不織布、紙、フィルム、シート、チューブ、板、棒、容器、袋、部品、発泡体等に複合化することで単体物性を改善できる。この様にして得られた成形品は、農業、漁業、林業、園芸、医学、衛生品、衣料、非衣料、包装、自動車、建材、その他の分野に好適に用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0033】

次に本発明のケナフ繊維と P3HA から得られる組成物およびその成形品について実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに制限されるものではない。本発明で使用した樹脂は以下のように略した。

PHBH: ポリ(3-ヒドロキシブチレート-3-ヒドロキシヘキサノエート)

HH率: PHBH中の3-ヒドロキシヘキサノエートのモル分率(mol%)

組成物AX: ケナフ繊維とPHBHから得られる組成物及びそれからなる成形体

#### 【0034】

##### <ケナフ繊維の最長径測定法>

組成物もしくは成形体の表面もしくは一部を切り出した任意の切断面について、光学顕微鏡を使用して観察し、観察視野範囲(少なくとも合計100mm<sup>2</sup>)で最長繊維長を測定した。

#### 【0035】

##### <融解温度(Tm)、結晶化温度(Tc)測定法>

セイコー電子工業DSC200を用いて、PHBH、組成物AXについて各々1~10mg、10℃/分の昇温速度で、0℃から樹脂が十分に融解する200℃まで昇温し(1st RUN)、ついで10℃/分の降温速度で0℃まで降温し(COOLING)、再度10℃/分の昇温速度で、200℃まで昇温した(2nd RUN)。この時の樹脂の1st RUNの融解に伴う吸熱曲線最大ピークを融解温度 $T_m1$ 、COOLING時の再結晶化に伴う発熱曲線の最大ピークを $T_c1$ とし、2nd RUNでの再結晶化は $T_c2$ 、融解に伴う吸熱曲線最大ピークを $T_m2$ とした。 $T_c1$ が存在する場合、結晶化し易いといえる。尚、本発明に使用するPHBH、組成物AXの場合、共重合体であるため吸熱曲線ピークは、単一又は複数のピークを示し、複数の場合、高温側のピークトップ温度を融解温度 $T_m$ とする。

#### 【0036】

<曲げ弾性率、曲げ強度測定法>

島津製作所製AUTOGRAPH10TBを使用し、JIS K7203に準拠して試験を実施した。

#### 【0037】

<IZOD値測定法>

JIS K7110に準拠して試験を実施した。

#### 【0038】

<高荷重化での熱変形温度(HDT)測定法>

東洋精機製HDT&VSPTtesterを使用しJIS K7207(A法)に準拠して1.8MPaの荷重での熱変形温度を測定した。

#### 【0039】

<成形体表面におけるケナフ繊維の占有面積比測定法>

成形体表面の任意の一部分について走査型電子顕微鏡で約4mm<sup>2</sup>の視野を撮影してから印刷し、ケナフ繊維が露出している部分を紙から切り出して露出部分の重量( $W1$ )を測定し、全体重量( $W$ )との比、 $W1/W$ を成形体表面におけるケナフ繊維の占有面積比とした。

#### 【0040】

<成形体の分子量測定法>

P3HA組成物、成形体の重量平均分子量 $M_w$ 値を、GPC測定によりポリスチレン換算により求めた。GPC装置はCCP&8020システム(東ソー製)のものを使用し、カラムはGPC K-805L(昭和電工製)、カラム温度は40℃とし、組成物20mgをクロロホルム10mlに溶解したものを、200 $\mu$ l注入し、 $M_w$ を求めた。

#### 【0041】

<耐水性評価法>

成形体を水に浸漬し、約1ヶ月放置した後、表面の状態を目視で観察した。その際の評価基準は以下の通りである。○:表面状態は浸漬前と殆ど変化がない、△:表面にふやけたような部分が若干有る、×:浸漬前と同じ成形体とは思えない。

#### 【0042】

(実施例1)

微生物として、Alcaligenes eutrophusにAeromonas caviae由来のPHA合成酵素遺伝子を導入したAlcaligenes eutrophus AC32(J.Bacteriol.,179,4821(1997))を用いて原料、培養条件を適宜調整して生産されたPHBH(HH率8.4mol%、 $M_w=103$ 万)100重量部に対して、60℃×3hrの条件で加熱乾燥機で乾燥させた繊維長30mmのケナフ繊維束5重量部を添加してからハンドブレンダーした後、ニーダー付き単軸押出成形機(笠松加工製ラボ万能押出機 $\phi$ 35mm、ペレット化温度150℃)で混合し、組成物A1ペレット( $M_w=81$ 万)を得た。この組成物A1のペレットを射出成形(東芝80t射出成形機、射出温度140℃)し、1/4インチダンベルを作成した(良好な射出成形体を得られた)。この組成物A1からなるダンベルについて、 $M_w$ 、成形体中のケナフ繊維の最長径、 $T_m1$ 、 $T_c1$ 、 $T_c2$ 、 $T_m2$ 、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZ

OD衝撃値、HDT、成形体表面のケナフ繊維比率、耐水性について測定を実施した。その結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加することで組成物A1は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、最大強度、IZOD衝撃強度が向上し、耐熱性も向上した。耐水性も良好であった。

【0043】

【表1】

|                      | 実施例1   | 実施例2   | 実施例3   | 実施例4   | 実施例5   | 実施例6   | 実施例7   |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| PHBH樹脂量 (部)          | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    |
| ケナフ添加量 (部)           | 5      | 10     | 20     | 50     | 5      | 10     | 20     |
| 成形体から測定した分子量 (Mw)    | 700000 | 650000 | 550000 | 420000 | 350000 | 320000 | 300000 |
| 成形体中ケナフ樹脂最長径 (mm)    | 10>    | 10>    | 10>    | 10>    | 15>    | 15>    | 15>    |
| Tm1 (°C)             | 142    | 142    | 142    | 141    | 141    | 142    | 141    |
| Tm2 (°C)             | 141    | 141    | 141    | 141    | 141    | 141    | 141    |
| Tc1 (°C)             | 59     | 64     | 66     | 67     | 62     | 67     | 68     |
| Tc2 (°C)             | なし     | なし     | なし     | なし     | なし     | なし     | なし     |
| 曲げ弾性率 (MPa)          | 1250<  | 1580<  | 1620<  | 1730<  | 1380<  | 1610<  | 1700<  |
| 曲げ最大強度 (MPa)         | 33<    | 36<    | 37<    | 37<    | 35<    | 37<    | 36<    |
| IZOD衝撃値 (J/m)        | 31<    | 33<    | 34<    | 35<    | 22<    | 24<    | 24<    |
| HDT(1.8MPa) (°C)     | 74<    | 80<    | 82<    | 82<    | 75<    | 82<    | 82<    |
| 成形体表面のケナフ繊維専有面積率 (%) | <1     | <1     | <15    | <35    | <1     | <1     | <10    |
| 耐水性                  | ○      | ○      | ○      | △      | ○      | ○      | ○      |
|                      | 比較例1   | 比較例2   | 比較例3   |        |        |        |        |
| PHBH樹脂量 (部)          | 100    | 100    | 100    |        |        |        |        |
| ケナフ添加量 (部)           | 0      | 0      | 0      |        |        |        |        |
| 成形体から測定した分子量 (Mw)    | 240000 | 440000 | 680000 |        |        |        |        |
| 成形体中ケナフ樹脂最長径 (mm)    | —      | —      | —      |        |        |        |        |
| Tm1 (°C)             | 142    | 143    | 142    |        |        |        |        |
| Tm2 (°C)             | 142    | 141    | 141    |        |        |        |        |
| Tc1 (°C)             | なし     | なし     | なし     |        |        |        |        |
| Tc2 (°C)             | 56     | 65     | 66     |        |        |        |        |
| 曲げ弾性率 (MPa)          | 1300   | 1160   | 1080   |        |        |        |        |
| 曲げ最大強度 (MPa)         | 35     | 32     | 31     |        |        |        |        |
| IZOD衝撃値 (J/m)        | 16     | 22     | 27     |        |        |        |        |
| HDT(1.8MPa) (°C)     | 67     | 66     | 65     |        |        |        |        |
| 成形体表面のケナフ繊維専有面積率 (%) | —      | —      | —      |        |        |        |        |
| 耐水性                  | ○      | ○      | ○      |        |        |        |        |

【0044】

(実施例2)

ケナフ繊維束の添加量を10重量部とした以外は、実施例1と同様の方法で組成物A2からなる射出成形ダンベルを得た。測定結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加することで組成物A2は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、最大強度、IZOD衝撃強度が向上し、耐熱性も向上した。耐水性も良好であった。

## 【0045】

## (実施例3)

ケナフ繊維束の添加量を20重量部とした以外は、実施例1と同様の方法で組成物A3からなる射出成形ダンベルを得た。測定結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加することで組成物A3は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、最大強度、IZOD衝撃強度が向上し、耐熱性も向上した。耐水性も良好であった。

## 【0046】

## (実施例4)

ケナフ繊維束の添加量を50重量部とした以外は、実施例1と同様の方法で組成物A4からなる射出成形ダンベルを得た。測定結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加することで組成物A4は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、最大強度、IZOD衝撃強度が向上し、耐熱性も向上した。耐水性は成形体表面のケナフ繊維にややふやけた部分が観察された。

## 【0047】

## (実施例5)

微生物として、*Alcaligenes eutrophus*に*Aeromonas caviae*由来のPHA合成酵素遺伝子を導入した*Alcaligenes eutrophus* AC32(J.Bacteriol., 179, 4821(1997))を用いて原料、培養条件を適宜調整して生産されたPHBH(HH率8.4mol%, Mw=51万)のPHBHを用いて成形体を作製した以外は、実施例1と同様の方法で組成物A5からなる射出成形ダンベルを得た。測定結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加することで組成物A5は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、最大強度、IZOD衝撃強度が向上し、耐熱性も向上した。耐水性も良好であった。

## 【0048】

## (実施例6)

ケナフ繊維束の添加量を10重量部とした以外は、実施例5と同様の方法で組成物A6からなるMwの異なる射出成形ダンベルを得た。測定結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加することで組成物A6は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、最大強度、IZOD衝撃強度が向上し、耐熱性も向上した。耐水性も良好であった。

## 【0049】

## (実施例7)

ケナフ繊維束の添加量を20重量部とした以外は、実施例5と同様の方法で組成物A7からなるMwの異なる射出成形ダンベルを得た。測定結果を表1に示す。ケナフ繊維を添加することで組成物A7は未添加物よりも結晶化速度が向上し、曲げ弾性率、最大強度、IZOD衝撃強度が向上し、耐熱性も向上した。耐水性も良好であった。

## 【0050】

## (比較例1)

微生物として、*Alcaligenes eutrophus*に*Aeromonas caviae*由来のPHA合成酵素遺伝子を導入した*Alcaligenes eutrophus* AC32(J.Bacteriol., 179, 4821(1997))を用いて原料、培養条件を適宜調整して生産されたPHBH(HH率8.4mol%, Mw=30万)にケナフ繊維を添加せずペレット化温度140℃でMw=28万のペレットを得た。このPHBHペレットを実施例1と同様の方法で射出成形機で成形し、1/4インチダンベルを作製した。このPHBHダンベルについて、Mw、Tm1、Tc1、Tc2、Tm2、曲げ弾性率、曲げ最大強度、IZOD衝撃値、HDT、耐水性について測定を実施した。その結果を表1に示す。ケナフ繊維が無い場合結晶化は促進されておらず、同様のMwの組成物A7よりも曲げ弾性率、最大強度、IZOD衝撃強度、耐熱性は劣っていた。耐水性は良好であった。

## 【0051】

## (比較例2)

原料、培養条件を適宜調整して生産されたPHBH(HH率8.4mol%, Mw=55万)にケナフ繊維を添加せずペレット化温度140℃でMw=50万のペレットを得た。

以外は、比較例 1 と同様の方法で PHBH 射出成形ダンベルを作製した。その結果を表 1 に示す。ケナフ繊維が無い場合結晶化は促進されておらず、同様の Mw の組成物 A 4、A 5 よりも曲げ弾性率、最大強度、IZOD 衝撃強度、耐熱性は劣っていた。耐水性は良好であった。

【0052】

(比較例 3)

原料、培養条件を適宜調整し gf で生産された PHBH、(HH 率 8.4 mol %、Mw = 85 万) にケナフ繊維を添加せずペレット化温度 140℃ で Mw = 77 万のペレットを得た以外は、比較例 1 と同様の方法で PHBH 射出成形ダンベルを作成した。その結果を表 1 に示す。ケナフ繊維が無い場合結晶化は促進されておらず、同様の Mw の組成物 A 1、A 2 よりも曲げ弾性率、最大強度、IZOD 衝撃強度、耐熱性は劣っていた。耐水性は良好であった。

【0053】

(実施例 8)

実施例 1 で作製した組成物 A 1 をロール成形機で加熱成形し、厚み 600  $\mu$ m のシートを作製した。シート中のケナフ繊維の最長径は 10 mm 以下であった。このシートを惣菜容器形状の金型を設置した真空加熱成形機を使用して成形した結果、加熱時のドロウダウンが少なく、金型離型性も良好で、均一な惣菜容器が得られた。

【0054】

(比較例 4)

比較例 1 で作製した PHBH ペレットをロール成形機で加熱成形し、厚み 600  $\mu$ m のシートを作製した。このシートを惣菜容器形状の金型を設置した真空加熱成形機を使用し成形した結果、成形体は得られるが、加熱時にドロウダウンする場合や金型にシートが粘着する場合があります、場合によってはシートが破れることがあった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 化学合成系脂肪族ポリエステルや澱粉などの天然物高分子で達成が困難な、加工性、強度、耐衝撃性、耐熱性、耐水性に優れ、廃棄時に好気性、嫌気性環境下で微生物などの作用により分解し、地球上の二酸化炭素を積極的に固定化して得られる植物由来の組成物、成形体を得ることを目的とする。

【解決手段】 ケナフ繊維と、微生物から生産される式(1)： $[-CHR-CH_2-CO-O-]$ （ここに、Rは $C_nH_{2n+1}$ で表されるアルキル基で、 $n=1\sim 15$ の整数である。）で示される繰り返し単位からなる脂肪族ポリエステル共重合体（以下、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）：略称P3HA）からなる組成物をそのまま或いは成形体として用いる。

【選択図】 なし。

特願 2 0 0 3 - 4 0 3 5 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 9 4 1 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 9 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号  
氏 名 株式会社カネカ



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017848

International filing date: 01 December 2004 (01.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-403572  
Filing date: 02 December 2003 (02.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse